

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 54.084

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-29-40>



Стандартные образцы температуры плавления органических веществ: перспективы разработки

Я. В. Казарцев , Е. Н. Корчагина , И. В. Соловьёв

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия,
✉ Y. V. Kazartsev@vniim.ru

Аннотация: Область измерений температуры плавления высокочистых органических веществ на сегодняшний день включает большое количество средств измерений, используемых в сфере медицины, биологии, производства парфюмерно-косметической продукции.

Цель данного исследования – выявление особенностей и обоснование подходов к разработке стандартных образцов температуры плавления органических веществ, обеспеченных метрологической прослеживаемостью к основным единицам СИ величины «температура» (°C).

В задачи исследования входило обоснование выбора веществ-кандидатов на роль СО; определение процедуры аттестации СО; установление ограничений, влияющих на процедуру аттестации; оценка неопределенности для аттестованных значений температуры плавления СО.

В ходе исследования выполнен анализ состояния метрологического обеспечения в области измерений температуры плавления. Представлено краткое описание эталонного комплекса, предназначенного для измерений температуры плавления и степени чистоты органических веществ в диапазоне от +40 °C до +250 °C, приведена его функциональная схема. Сформулированы основные требования к веществам – кандидатам на роль СО. Рассмотрены результаты определения температуры плавления бензофенона, бензойной кислоты, янтарной кислоты, антрацена и кофеина, полученные методом прямых измерений температуры фазового перехода и методом косвенных измерений, основанным на регистрации момента оптической прозрачности исследуемых веществ. Представлены результаты межлабораторных сличительных испытаний на образцах исследуемых веществ, позволившие получить достоверные данные по температуре возникновения оптической прозрачности при различной скорости нагрева. Предложен способ согласования результатов, заключающийся в представлении в паспортах разрабатываемых СО аттестованного значения температуры плавления, определяемой методом прямых измерений температуры фазового перехода в термодинамическом режиме, а также аттестованных значений температуры оптической прозрачности при различных скоростях нагрева, как дополнительных характеристик вещества. Сформулированы исследовательские задачи для дальнейшей работы.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в разработке теоретико-методологических подходов к процедуре аттестации СО температуры плавления на основе чистых органических веществ, позволяющих на более качественном уровне повысить точность проводимых измерений в области термического анализа.

Ключевые слова: температура плавления, анализаторы температуры плавления, стандартные образцы температуры плавления, термический анализ, скорость нагрева, эталон температуры

Используемые сокращения: ГПС – Государственная поверочная схема; МСИ – межлабораторные сличительные испытания; СИ – средства измерений; СО – стандартный образец; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в России

Ссылка при цитировании: Казарцев Я. В., Корчагина Е. Н., Соловьёв И. В. Стандартные образцы температуры плавления органических веществ: перспективы разработки // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 1. С. 29–40. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-29-40>

Статья поступила в редакцию 16.09.2022; одобрена после рецензирования 25.10.2022; принята к публикации 25.12.2022.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Melting Point Certified Reference Materials for Organic Substances: Development Perspectives

Yaroslav V. Kazartsev  , Elena N. Korchagina , Igor V. Solovev 

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

 Y. V. Kazartsev@vniim.ru

Abstract: The field of the melting point measurements of high-purity organic substances today includes a large number of measuring instruments used in the field of medicine, biology, and the production of perfumery and cosmetic products. The purpose of the research is to identify the features and justify approaches to the development of melting point certified reference materials of organic substances provided with metrological traceability to the SI base measurement units «temperature» (°C).

The objectives of the research included justification of the choice of substances-candidates for CRMs; determination of the certification procedure for RMs; establishment of restrictions affecting the certification procedure; estimation of uncertainty for certified values of the melting point CRMs.

In the course of the research, a state analysis of metrological assurance in the field of melting point measurements was performed. An overview of the reference complex designed to measure the melting point and purity of organic substances in the range from +40 °C to +250 °C is presented, its functional diagram is given. The basic requirements for substances-candidates for CRMs are identified. The study presents the results of determining the melting point of benzophenone, benzoic acid, succinic acid, anthracene, and caffeine obtained by direct measurements of the phase transition temperature and by indirect measurements based on recording the moment of optical transparency of the substances under study. The results of interlaboratory comparisons on samples of the studied substances are presented, which made it possible to obtain reliable data on the temperature of the emergence of optical transparency at different heating rates. A method for reconciling the results is proposed; it consists in presenting the certified value of the melting point determined by the method of direct measurements of the phase transition temperature in the thermodynamic mode, as well as the certified values of the optical transparency temperature at various heating rates as additional characteristics of the substance in the passports of the developed CRMs. Research objectives for further work are formulated.

The theoretical significance of the results obtained lies in the development of theoretical and methodological approaches to the certification of melting point CRMs based on pure organic substances, which make it possible to improve the measurement accuracy in the field of thermal analysis at a higher quality level.

Keywords: melting point, melting point analyzers, melting point certified reference materials, thermal analysis, heating rate, temperature standard

Abbreviations used in the article: ILC – interlaboratory comparison; MI – measuring instrument; CRM – certified reference material; FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements in Russia

For citation: Kazartsev Ya. V., Korchagina E. N., Solovov I. V. Melting point certified reference materials for organic substances: development perspectives. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(1):29–40. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-29-40>

The article was submitted 16.09.2022; approved after reviewing 25.10.2022; accepted for publication 25.12.2022.

Введение

Температура плавления является одним из ключевых физико-химических свойств органических веществ, поскольку она определяет ряд других свойств, в том числе степень чистоты, давление насыщенного пара и растворимость [1–4].

Область измерений температуры плавления высокочистых органических веществ на сегодняшний день включает большое количество средств термического анализа различных типов [5–7], используемых, в частности, в сфере медицины, биологии, производства парфюмерно-косметической продукции [8].

В роли производителей измерительного оборудования выступают в основном ведущие зарубежные изготовители, например, Mettler Toledo, Buchi Labortechnik, Bibby Scientific и т. д. Выпускаемые ими СИ – анализаторы температуры плавления органических веществ – отличаются достаточно высокой точностью, производительностью и степенью автоматизации процесса измерений. Более 10 типов таких анализаторов внесены в ФИФ ОЕИ, многие из них проходят ежегодную периодическую поверку. Анализаторы используются в крупных медицинских и фармацевтических компаниях, различных научных центрах и химических лабораториях.

Большинство анализаторов температуры плавления реализуют косвенный метод измерений, основанный на регистрации момента возникновения оптической

прозрачности исследуемого вещества в ходе его плавления в стеклянном капилляре при различной скорости нагрева. Наблюдение за агрегатным состоянием образцов осуществляется, как правило, при помощи цифровой фото-видеокамеры. Регистрация момента возникновения оптической прозрачности вещества возможна как в ручном, так и в автоматическом режиме с помощью измерения интенсивности светового потока, проходящего через образец.

В связи с необходимостью наблюдения эффекта оптической прозрачности расплава при поверке и калибровке таких СИ затруднительно применить меры температуры на основе фазовых переходов металлов, метрологические характеристики которых могут быть определены с высокой точностью [9].

В настоящее время метрологическое обеспечение данной области измерений включает ряд СО температуры плавления свойств чистых органических веществ зарубежного производства – бензофенона, бензойной кислоты, кофеина, а также некоторые СО других физико-химических свойств [10]. СО, общие сведения о которых представлены в табл. 1, предназначены для использования на территории РФ при проведении поверки и калибровки анализаторов.

В качестве аттестованного значения температуры плавления для указанных СО принимается температура наступления оптической прозрачности расплава,

Таблица 1. Общие сведения о стандартных образцах утвержденного типа температуры плавления, утвержденных в РФ (на основе сведений ФИФ ОЕИ)

Table 1. General information on melting point certified reference materials approved in the Russian Federation (based on information from FIF EUM)

№ в Госреестре СО	Вещество	Производитель	Аттестованное значение, °С	Расширенная неопределенность, °С
ГСО 7895–2001	Кофеин	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Швейцария	235,0–237,0	±0,3
ГСО 11070–2018	Бензофенон	АО «Меттлер-Толедо Восток», Россия	47,6–48,6	±0,2
ГСО 11071–2018	Бензойная кислота	АО «Меттлер-Толедо Восток», Россия	122,1–124,8	±0,2

а диапазон аттестованного значения характеризует зависимость этой температуры от скорости нагрева образца.

Часто производитель либо поставщик СИ комплектует выпускаемый прибор набором импортных СО, предназначенных для проведения калибровки. Метрологические характеристики таких СО устанавливаются прослеживаемостью к зарубежным первичным эталонам [11]. Для характеристики могут применяться как методы классической термометрии [12], так и методы измерений теплот фазовых переходов при помощи эталонных адиабатических калориметров [13, 14].

Эксплуатируемые анализаторы температуры плавления обеспечивают возможность проведения измерений в диапазоне от комнатной температуры до +350...+400 °С, причем наибольшей практической значимостью для промышленности обладает диапазон от комнатной температуры до +250 °С, в котором неопределенность измерений приборов, согласно сведениям ФИФ ОЕИ, нормируется на уровне $\pm 0,3... \pm 0,5$ °С.

Исходя из этого СО как отечественного, так и зарубежного производства, обладающих расширенной неопределенностью аттестованного значения в пределах 0,2–0,3 °С, становится недостаточно, чтобы полностью удовлетворить потребности современной промышленности.

В связи со сказанным цель данного исследования – выявление особенностей и обоснование подходов к разработке стандартных образцов температуры плавления органических веществ, обеспеченных метрологической прослеживаемостью к основным единицам SI величины «температура» (°С).

В задачи исследования входит следующее: обоснование выбора веществ-кандидатов на роль СО; определение процедуры аттестации СО; установление ограничений, влияющих на процедуру аттестации; оценка неопределенности для аттестованных значений температуры плавления с целью повышения достоверности измерений в области термического анализа.

Материалы и методы

Выбор веществ, предназначенных в дальнейшем для утверждения в качестве СО температуры плавления, является особенно важным этапом исследований, поскольку результаты измерений температуры плавления в значительной степени зависят от свойств исследуемых веществ.

К органическим веществам, которые были выбраны для исследований в качестве веществ-кандидатов на роль СО, были определены следующие основные требования:

– температура плавления вещества должна находиться в диапазоне от комнатной температуры до +250 °С (с учетом характеристик уже утвержденных СО и требований, утвержденных методик поверки средств измерений);

– вещество должно быть химически стабильным в течение всего процесса плавления, плавиться без разложения и опасности воспламенения;

– вещество во всех агрегатных состояниях не должно быть токсичным, опасным для здоровья человека и состояния аналитической аппаратуры;

– вещество должно быть доступным к приобретению; образцы исходного вещества высокой степени чистоты (не менее 99,0 мол. %) должны серийно выпускаться предприятиями химической промышленности;

– поскольку в большинстве СИ используется открытый капиллярный метод, вещество должно иметь низкую испаряемость, которая может быть оценена по данным о давлении насыщенных паров.

В связи с перечисленными требованиями для исследований были выбраны следующие чистые органические вещества: бензофенон, бензойная кислота, янтарная кислота, антрацен, кофеин. Каждый материал-кандидат на роль СО представлял собой мелкодисперсную поликристаллическую порцию вещества с молярной долей основного компонента не менее 99,0 %, расфасованную из тары производителя в стеклянные вials с завинчивающимися крышками по $5,0 \pm 0,1$ г. Проверка стабильности и однородности материалов производилась в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50779.60–2017.

Для сравнительного анализа полученных в ходе исследования результатов применялись СО температуры плавления бензофенона, бензойной кислоты и кофеина (ГСО 11070–2018, ГСО 11071–2018, ГСО 7895–2001) производства Fluka Chemie AG (Швейцария), предназначенные для работы с анализаторами оптического принципа регистрации.

Целесообразно дать определение температуре плавления, чтобы исключить возможность ее произвольной трактовки. Под температурой плавления вещества следует понимать такую температуру, при которой может быть достигнуто термодинамическое равновесие твердой и жидкой фазы исследуемого вещества, при этом жидкая фаза имела бы первоначальный состав, а количество кристаллов твердой фазы стремилось бы к нулю [1, 2].

С введением в действие новой ГПС для СИ температуры (взамен ГОСТ 8.558–2009) появились и новые требования к метрологическим характеристикам

мер температуры на основе чистых органических веществ (рабочим эталонам 3-го разряда) и к эталонному оборудованию для передачи единицы температуры данным мерам (рабочим эталонам 2-го разряда).

В целях соблюдения требований к передаче единицы температуры во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева был создан и исследован опытный образец эталонного комплекса для измерений температуры плавления и степени чистоты органических веществ «КриоТерм».

Эталонный комплекс удовлетворяет требованиям, предъявляемым новой ГПС к рабочему эталону температуры 2-го разряда (границы доверительной погрешности измерений температуры при доверительной вероятности 0,95 не превышают $\pm 0,1$ °C в диапазоне измерений температуры от +40 до +250 °C).

Эталонный комплекс, устройство которого подробно описано в работах [15, 16], предоставляет возможность измерений температуры плавления органических веществ с прослеживаемостью к Государственному первичному эталону температуры ГЭТ 34–2020. Измерения проводятся способом регистрации изменения температуры вещества в процессе фазового перехода – в соответствии с принятым определением температуры плавления. В качестве датчиков температуры в эталонном комплексе используются платиновые термометры сопротивления (номинал 50 Ом, 100 Ом), подключенные к измерительной системе

на базе прецизионного цифрового мультиметра Keithley 2002 (Компания «Keithley Instruments, Inc.», США).

Функциональная схема эталонного комплекса представлена на рис. 1 [16].

Эталонный комплекс состоит из двух установок:

1. Установка для измерений температуры плавления органических веществ в диапазоне температуры от +40 до +250 °C, реализующая классический для термометрии метод прямых измерений температуры фазового перехода. Исследуемое вещество помещается в ампулу из молибденового стекла, расположенную в калибраторе температуры, обеспечивающем режим нагрева. Датчик температуры находится в непосредственном контакте с исследуемым веществом. Определение температуры плавления производится способом обработки графика фазового перехода в области изменения знака первой производной (точка перегиба при переходе к нагреву жидкой фазы).

2. Установка криометрического анализа, предназначенная для измерений температуры плавления и суммарной молярной доли примесей органических веществ. Диапазон измерений температуры плавления от +40 до +200 °C для веществ с молярной долей основного компонента от 99,000 % до 99,995 %. Измерения температуры производятся в ячейке плавления при поддержании постоянного теплового потока, что позволяет достоверно установить период пребывания

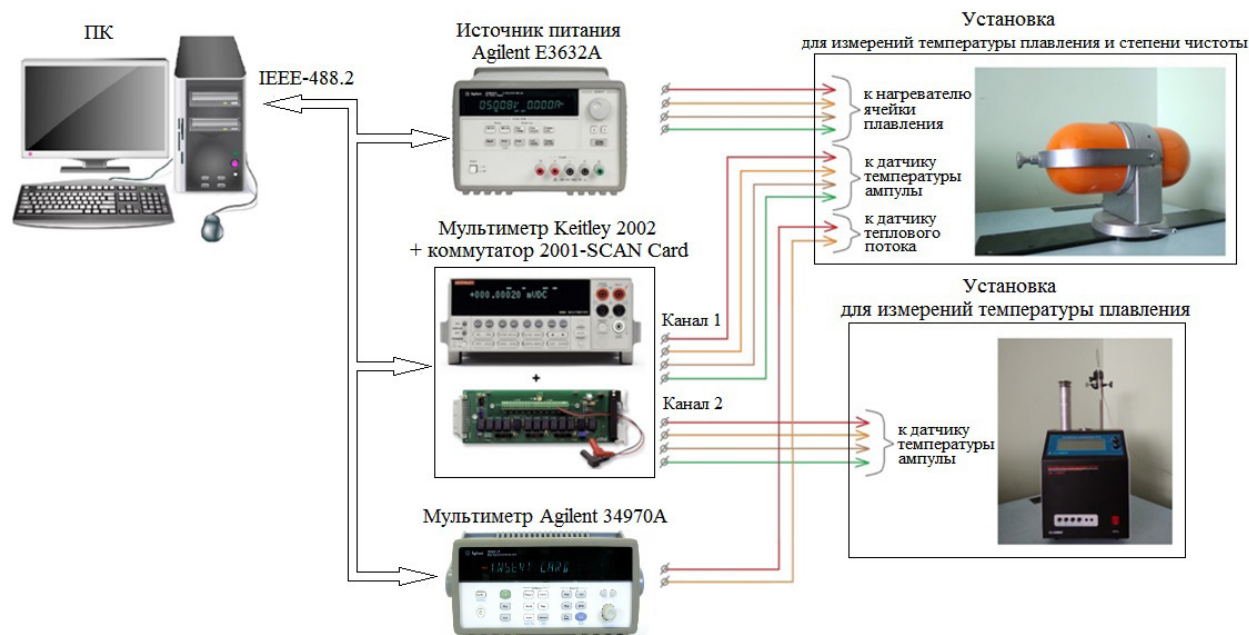


Рис. 1. Функциональная схема эталонного комплекса «КриоТерм», соответствующего метрологическим характеристикам рабочего эталона температуры 2-го разряда

Fig. 1. The functional diagram of the reference complex «Kryotherm» corresponding to the metrological characteristics of the working temperature standard of the 2nd category

вещества в состоянии термодинамического равновесия. Определение температуры плавления проводится способом обработки графика зависимости температуры от обратной доли жидкой фазы в области, соответствующей состоянию двухфазного равновесия. Описание конструкции ячейки плавления, разработанной во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, представлено в авторском свидетельстве [17], принцип обработки результатов измерений рассмотрен в работах [15, 16].

Термодинамический режим проведения эксперимента на эталонном комплексе обеспечивается заданием малой скорости нагрева вещества (0,1–0,2 °С/мин.) и продолжительным процессом плавления (временной период «площадки» в области существования двух фаз – не менее 15 минут для образца с массой навески не более 2 г), что в большей степени обеспечивает условия приближения к термодинамическому равновесию.

Результаты и обсуждение

При обработке результатов измерений, полученных при помощи установки на основе калибратора температуры, за температуру плавления вещества на графике температуры T от времени t принимали точку перегиба, после которой начинался резкий рост температуры – нагрев вещества, перешедшего в жидкую фазу. Данная точка, по мнению авторов, характеризует завершающий момент разрушения кристаллической решетки вещества и позволяет найти температуру плавления в соответствии с ранее принятым определением.

Сводные данные по обработке результатов экспериментов представлены в табл. 2.

Определить температуру плавления по координате точки перегиба на оси абсцисс также возможно из графика скорости нагрева U от температуры T . Помимо этого, график $U(T)$ позволяет оценить динамику процесса плавления и термическую стабильность вещества – в условиях повторяемости температуры в точке перегиба во множественных циклах «плавление–кристаллизация» (рис. 2).

Так, для янтарной кислоты, по сравнению с остальными исследуемыми веществами, была установлена значительно худшая повторяемость температуры плавления, а также профиля скорости нагрева (рис. 2, «в»).

Это дало повод предположить о термической нестабильности вещества и его непригодности к использованию в качестве СО.

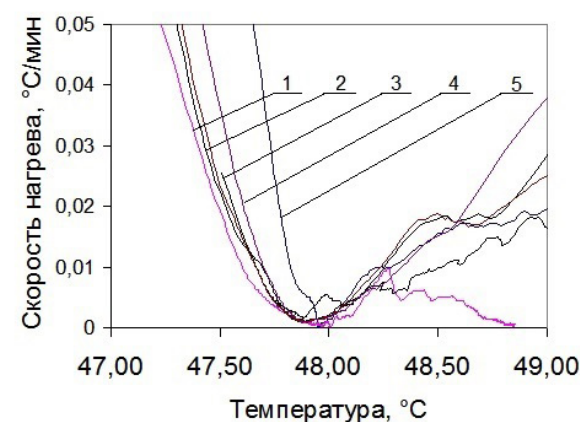
Следует принять во внимание, что температура плавления, получаемая способом классической термометрии (табл. 2), часто не совпадает с аттестованными значениями температуры плавления утвержденных СО (табл. 1).

Этот факт подтвердил сравнительный анализ результатов исследований веществ одних и тех же партий различными методами – в данном случае методом классической термометрии и методом регистрации момента оптической прозрачности вещества. В роли объекта исследований выступали СО температуры плавления бензофенона, бензойной кислоты и кофеина ГСО 11070–2018, ГСО 11071–2018, ГСО 7895–2001. Как показано в табл. 3, для образцов бензойной кислоты и кофеина установлено отличие температуры, соответствующей моменту полного разрушения кристаллической

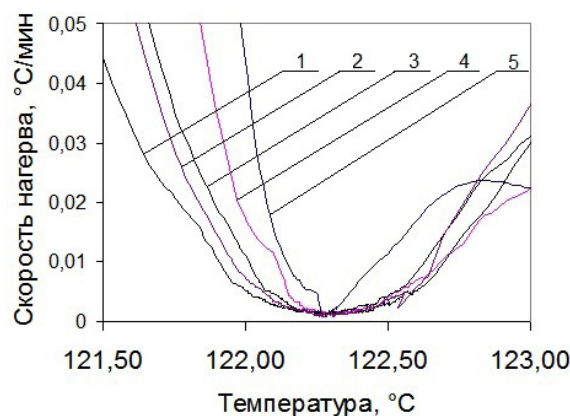
Таблица 2. Результаты измерения температуры плавления исследуемых веществ на эталонном комплексе «Криотерм»

Table 2. The results of measuring the melting point of the studied substances on the reference complex «Kryotherm»

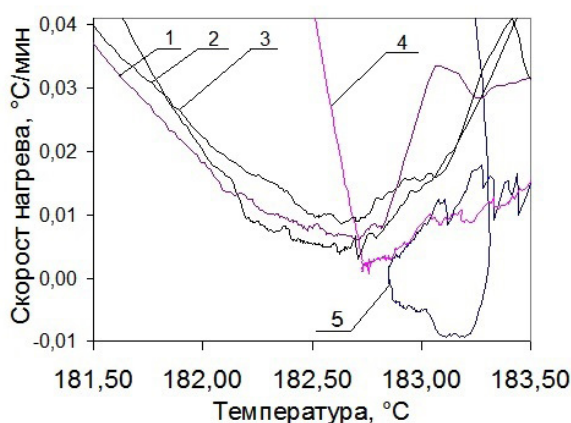
Эксперимент	Температура плавления, °С				
	Бензофенон	Бензойная кислота	Янтарная кислота	Антрацен	Кофеин
1	47,95	122,27	182,86	216,02	235,45
2	48,00	122,30	182,82	215,88	235,69
3	47,89	122,27	182,81	215,84	235,59
4	47,90	122,28	182,80	–	235,58
5	47,91	122,28	–	–	235,56
6	47,91	–	–	–	235,42
среднее значение	47,93	122,28	182,82	215,91	235,55



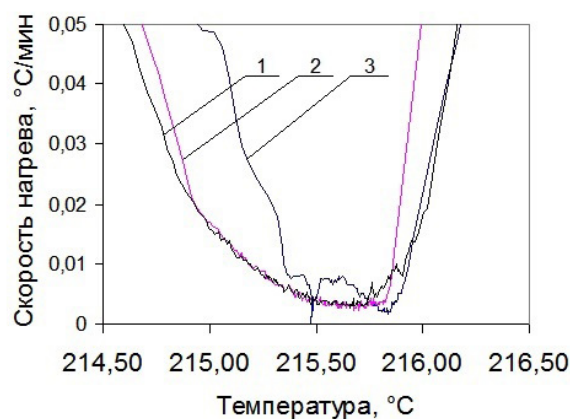
а)



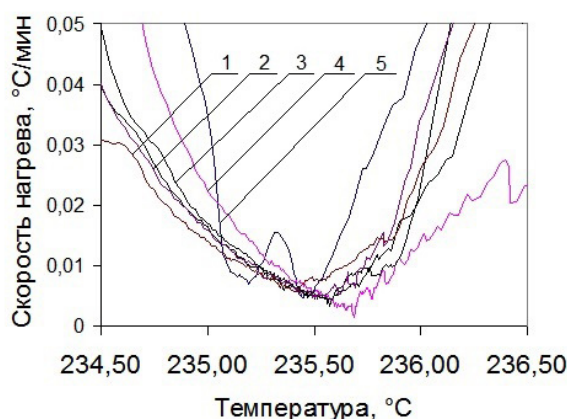
б)



в)



г)



д)

Рис. 2. Графики скорости изменения температуры в процессе плавления бензофенона (а), бензойной кислоты (б), янтарной кислоты (в), антрацена (г), кофеина (д) при скорости нагрева твердой фазы, не превышающей 0,2 °С/мин., полученные в условиях повторяемости (сносками «1...5» обозначены графики последовательных циклов плавления вещества)

Fig. 2. Diagrams of the rate of temperature change during the melting of benzophenone (a), benzoic acid (b), succinic acid (c), anthracene (d), caffeine (e) at a heating rate of the solid phase not exceeding 0.2 °C per minute obtained under repeatability conditions (footnotes «1...5» indicate diagrams of successive melting cycles of a substance)

решетки вещества от температуры, соответствующей моменту возникновения оптической прозрачности расплава (аттестованное значение).

Таким образом, для сопоставления результатов, полученных на эталонном комплексе, с результатами, получаемыми на приборах, реализующих оптический

принцип регистрации, требуется достоверное знание о моменте возникновения оптической прозрачности расплава.

Подготовка к утверждению СО в условиях несогласованности результатов измерений, полученных различными методами, потребовали от авторов организации МСИ

Таблица 3. Сравнительный анализ значений температуры плавления органических веществ, полученных различными методами

Table 3. A comparative analysis of the melting point values of organic substances obtained by various methods

Бензофенон, ГСО 11070-2018 (Lot BCBZ6573)		Бензойная кислота, ГСО 11071-2018 (Lot BCBZ7431)		Кофеин, ГСО 7895-2001 (Lot BCB81813)	
КриоТерм ¹	Паспорт СО ²	КриоТерм ¹	Паспорт СО ²	КриоТерм ¹	Паспорт СО ²
47,9	47,9	122,3	122,7	235,6	236,3

¹ Анализ термометрическим методом. Указана температура, соответствующая точке перегиба на графике фазового перехода (скорость нагрева не превышает 0,2 °С/мин.).

² Анализ оптическим методом. Указана температура, соответствующая моменту наступления оптической прозрачности при нагреве в капилляре в термодинамическом режиме (скорость нагрева 0,2 °С/мин.).

с целью повышения достоверности данных, запланированных для включения в паспорта утверждаемых СО.

МСИ были проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 17043-2013 на образцах бензофенона, бензойной кислоты, янтарной кислоты и антрацена, прошедших проверку стабильности и однородности в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50779.60-2017.

Участники МСИ – 7 химических, фармацевтических и медицинских лабораторий на территории РФ – использовали для проведения измерений анализаторы температуры плавления оптического принципа регистрации, выпущенные различными производителями. Измерения проводились при скорости нагрева образцов в капилляре 0,2 °С/мин. и 1 °С/мин. в соответствии с требованиями ГОСТ 18995.4-73, ГОСТ 21553-76, ОФС.1.2.1.0011.15.

Требованиями МСИ было установлено проведение трех определений температуры плавления для каждого вещества с указанными скоростями нагрева. Испытания в каждой лаборатории проводились в условиях повторяемости метода с целью установления степени

согласованности независимых результатов измерений. Статистическая обработка результатов МСИ проводилась в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50779.60-2017, ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002, ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 103-2010.

Полученные в результате МСИ приписанные значения температуры плавления исследуемых веществ, соответствующие моменту наступления их оптической прозрачности, представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, полученные результаты также имеют существенные отличия от результатов, получаемых методом классической термометрии (табл. 2). Кроме того, получаемые данные зависят от скорости нагрева образца, что, несомненно, является подтверждением методозависимости результатов измерений.

Заключение

Результаты, полученные в ходе выполнения исследования, позволяют провести утверждение типа СО температуры плавления на основе чистых органических веществ.

Таблица 4. Приписанные значения температуры плавления веществ и их расширенная неопределенность
Table 4. The assigned values of the melting point of substances and their expanded uncertainty

Исследуемое вещество	Скорость нагрева, °С/мин.	Приписанное значение температуры плавления и его расширенная неопределенность, °С
Бензофенон	0,2	48,76±0,18
	1	49,60±0,53
Бензойная кислота	0,2	123,07±0,06
	1	124,37±0,11
Янтарная кислота	0,2	184,57±0,06
	1	187,21±0,22
Антрацен	0,2	216,99±0,30
	1	217,84±0,04

Создание таких СО является сложной технологической и научно-технической задачей. Технологические сложности определяются тем, что исходное вещество должно обладать стабильными характеристиками, высокой степенью чистоты, а также быть доступным к приобретению в тех количествах, которые будут необходимы для производства СО исходя из запросов потребителей.

Научно-технические сложности определяются возможностями аппаратуры по регистрации и контролю фазового перехода. В первую очередь, обращает на себя внимание проблема зависимости результатов от способа их получения. По мнению авторов, следует отличать температуру плавления как характеристику фазового перехода от температуры, сопровождающей определенный физический эффект (прозрачность). На основе полученных результатов можно полагать, что момент наступления прозрачности расплава не обязательно должен совпадать с моментом полного разрушения кристаллической решетки.

Дополнительным источником погрешности измерений температуры оптической прозрачности может являться неравномерность поля температур в нагревательном блоке анализатора, особенно в том случае, когда нагревательный элемент, датчик температуры и капилляр с веществом удалены друг от друга. При увеличении скорости нагрева рассогласование температуры нагреваемых элементов становится особенно заметным.

Вариантом решения проблемы методозависимости аттестуемой величины представляется включение в паспорта разрабатываемых СО аттестованного значения температуры плавления, определяемого методом классической термометрии в условиях приближения к термодинамическому равновесию как основной характеристики вещества, дополнительно – значения температуры оптической прозрачности при различных скоростях нагрева (0,2 °С/мин., 1 °С/мин.), как дополнительных характеристик вещества.

В данном случае соблюдается принятая в РФ концепция единства измерений и обеспечивается прослеживаемость аттестованного значения СО к первичному эталону единицы температуры. Указание же дополнительных характеристик, присущих особенностям фазового перехода конкретного вещества, не противоречит требованиям к созданию СО.

По мнению авторов, в дальнейшем целесообразно произвести расширение функциональных и измерительных возможностей эталонного комплекса «КриоТерм» с включением в его состав анализатора температуры плавления оптического принципа регистрации. Расширение функциональных возможностей

позволит, в частности, расширить перечень исследуемых веществ – кандидатов на роль СО. По аналогии с зарубежными калибровочными стандартами претендентами на эту роль могут стать ванилин, фенацетин, сахарин и другие органические вещества в широком диапазоне температуры плавления. Расширение номенклатуры СО позволит проводить калибровку анализаторов в более узких диапазонах измерений, характерных для решения конкретных задач, что, несомненно, повысит уровень метрологического обеспечения в данной области.

Таким образом, теоретическая значимость полученных результатов заключается в разработке теоретико-методологических подходов к процедуре аттестации СО температуры плавления на основе чистых органических веществ, позволяющих на более качественном уровне повысить точность проводимых измерений в области термического анализа.

Практическая значимость полученных результатов позволяет расширить возможность установления и контроля правильности и стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики анализаторов температуры плавления; аттестации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений температуры фазовых переходов органических веществ.

Перспективным направлением исследований в данной области является разработка многопараметрических СО на основе чистых органических веществ, включающих аттестованные значения температуры плавления и суммарной молярной доли примесей, определяемой методом криометрического анализа. Авторы полагают, что такие СО могут найти широкое применение в научных исследованиях и во многих областях производства.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской работы «Разработка и исследование мер температуры плавления на основе высокочистых органических веществ» и опытно-конструкторской работы «Создание эталонного комплекса для измерений температуры плавления и степени чистоты органических веществ» во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgments: The research was carried out within the research work «Development and study of melting point measurements based on high-purity organic substances» and development work «Creation of a reference complex for measuring the melting point and purity of organic substances» at the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.

All measurements were carried out using the equipment of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

Вклад соавторов: Казарцев Я. В. – разработка методологии измерений, программирование, проведение исследовательских работ, осуществление формального анализа полученных данных, написание чернового варианта статьи, подготовка и создание визуальных материалов; Корчагина Е. Н. – разработка замысла (концепции) исследования, руководство научно-исследовательской и опытно-конструкторской работой, получение финансирования, проверка и редакция текста статьи; Соловьёв И. В. – проведение исследовательских работ, осуществление формального анализа полученных данных, проверка и редакция текста статьи.

Contribution of the authors: Kazartsev Ya. V. – development of measurement methodology, programming, conducting research, carrying out a formal analysis of the data obtained, writing a draft of the article, preparation and creation of visual materials; Korchagina E. N. – development of the idea (concept) of the study, management of research and development work, obtaining funding, revision of the

article; Solovlev I. V. – conducting research, carrying out a formal analysis of the data obtained, revision of the article

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.). Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. The material of the article was prepared on the basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022). A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Александров Ю. И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. 160 с.
2. Александров Ю. И. Спорные вопросы современной метрологии в химическом анализе. СПб.: Изд-во им. Н. И. Новикова, 2003. 303 с.
3. Yalkowsky S. H., Alantary D. Estimation of melting points of organics // Journal of Pharmaceutical Sciences. 2018. Vol. 107, № 5. P. 1211–1227. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2017.12.013>
4. Giani S., Riesen R., Schawe J. E.K. An Indirect Method for Vapor Pressure and Phase Change Enthalpy Determination by Thermogravimetry // International Journal of Thermophysics. 2018. Vol. 39, № 84. P. 84. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2407-y>
5. Feist M. Thermal analysis: basics, applications, and benefit // ChemTexts. 2015. № 1. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0008-y>
6. Yalkowsky S. H., Alantary D. Estimation of melting points of organics // Journal of Pharmaceutical Sciences. 2018. Vol. 107, № 5. P. 1211–1227. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2017.12.013>
7. Jain A., Yalkowsky S. H. Comparison of two methods for estimation of melting points of organic compounds // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007. Vol. 46, № 8. <https://doi.org/10.1021/ie0614428>
8. О разработке стандартных образцов температуры плавления высококиштых органических веществ / Я. В. Казарцев [и др.] // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: сборник трудов III Междунар. науч. конф., Екатеринбург, 11–14 сентября 2018 года. Том Ч. «Ru». Екатеринбург: УНИИМ, 2018. С. 79–80.
9. Tiers G. V. D. Calibration of capillary melting-point apparatus to the international temperature scale of 1990 (ITS-90) by use of fluxed highly pure metals // Analytica Chimica Acta. 1990. № 237. P. 241–244. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83924-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83924-0)
10. New static apparatus and vapor pressure of reference materials: Naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene / Monte M. J. S. [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. 2006. Vol. 51, № 2. P. 757–766. <https://doi.org/10.1021/jc050502y>
11. Measuring complex for simultaneous determination of purity and melting point of high-purity organic substances / Ia. Kazartsev [et al.] // Thermal Analysis and Calorimetry : abstracts 12th European Symposium, August 27–30, 2018, Brasov, Romania. Brasov: 2018. P. 459.
12. Moiseeva N. P. Methods of Constructing an Individual Calibration Characteristic for Working Platinum Resistance Thermometers // Measurement Techniques. 2001. № 44. P. 502–507. <https://doi.org/10.1023/A:1012314420995>
13. Gronvold F. Adiabatic Calorimeter for the Investigation of Reactive Substances from 25 to 775 degrees C. Heat Capacity of alpha-Aluminum Oxide // Acta Chememica Scandinavica. 1967. № 21. P. 1695–1713. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.21-1695>
14. Gronvold F. Adiabatic calorimetry and solid-state properties above ambient temperature // Pure and Applied Chemistry. 1993. Vol. 65, no. 5. P. 927–934. <https://doi.org/10.1351/pac199365050927>
15. О создании эталонного комплекса для разработки мер температуры плавления на основе чистых органических веществ / Е. Н. Корчагина [и др.] // Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ: сборник трудов

V международной научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 23–24 мая 2019. Санкт-Петербург: ФГАОУ ВО НИУ ИТМО, 2019. С. 125–131.

16. Эталонный комплекс для измерений температуры плавления и степени чистоты органических веществ / Я. В. Казарцев [и др.] // Приборы. 2020. № 11. С. 48–54.
17. Александров Ю. И., Варганов В. П., Френкель И. М. Способ определения параметров фазового перехода твердое тело – жидкость и устройство для его осуществления: пат. SU1221566 А1; заявл. 08.05.1984; опубл. 30.03.1986.

REFERENCES

1. Aleksandrov Yu. I. Accurate cryometry of organic substances. Leningrad: Khimiia Publ.; 1975. 160 p. (In Russ.).
2. Aleksandrov Yu. I. Controversial issues of modern metrology in chemical analysis. St. Petersburg: Izd-vo im. N. I. Novikova; 2003. 303 p. (In Russ.).
3. Yalkowsky S. H., Alantary D. Estimation of melting points of organics. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2018;107(5):1211–1227. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2017.12.013>
4. Giani S., Riesen R., Schawe J. E. K. An Indirect Method for Vapor Pressure and Phase Change Enthalpy Determination by Thermogravimetry. *International Journal of Thermophysics*. 2018;39(84):84. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2407-y>
5. Feist M. Thermal analysis: basics, applications, and benefit. *ChemTexts*. 2015;(1):8. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0008-y>
6. Yalkowsky S. H., Alantary D. Estimation of melting points of organics. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2018;107(5):1211–1227. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2017.12.013>
7. Jain A., Yalkowsky S. H. Comparison of two methods for estimation of melting points of organic compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007;46:8. <https://doi.org/10.1021/ie0614428>
8. Kazartsev Ya. V., Korchagina E. N., Mishina K. A., Shehovtsov D. A. On the development of certified reference materials for melting point of high-purity organic substances. In: *Reference materials in measurement and technology: Collection of works 1st international scientific conference*, 11–14 September 2018, Ekaterinburg, Russia. Ekaterinburg: UNIM; 2018. p. 79–80. (In Russ.).
9. Tiers G. V. D. Calibration of capillary melting-point apparatus to the international temperature scale of 1990 (ITS-90) by use of fluxed highly pure metals. *Analytica Chimica Acta*. 1990;237:241–244. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83924-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83924-0)
10. Monte M. J. S., Santos L. M. N. B. F., Fulem M., Fonseca J. M. S., Sousa C. A. D. New static apparatus and vapor pressure of reference materials: Naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2006;51(2):757–766. <https://doi.org/10.1021/je050502y>
11. Kazartsev Ia., Mishina K., Korchagina E., Varganov V. Measuring complex for simultaneous determination of purity and melting point of high-purity organic substances. In: *Thermal Analysis and Calorimetry : abstracts 12th European Symposium*, 27–30 August 2018, Brasov, Romania. Brasov: 2018. p. 459.
12. Moiseeva N. P. Methods of Constructing an Individual Calibration Characteristic for Working Platinum Resistance Thermometers. *Measurement Techniques*. 2001;44:502–507. <https://doi.org/10.1023/A:1012314420995>
13. Gronvold F. Adiabatic Calorimeter for the Investigation of Reactive Substances from 25 to 775 degrees C. Heat capacity of alpha-aluminum oxide. *Acta Chememica Scandinavica*. 1967;21:1695–1713. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.21-1695>
14. Gronvold F. Adiabatic calorimetry and solid-state properties above ambient temperature. *Pure and Applied Chemistry*. 1993;65(5):927–934. <https://doi.org/10.1351/pac199365050927>
15. Korchagina E. N., Kazartsev Ia. V., Varganov V. P., Solovov I. V. On the creation of a standard complex for the development of melting temperature measures based on pure organic substances. In: *Modern methods and tools for studying the thermophysical properties of substances: Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference*, St. Petersburg, May 23–24, 2019. St. Petersburg: Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education National Research University ITMO: 2019. p. 125–131. (In Russ.).
16. Kazartsev Ia. V., Varganov V. P., Korchagina E. N., Solovov I. V. Standard complex for measuring the melting temperature and the degree of purity of organic substances. *Devices*. 2020;11:48–54. (In Russ.).
17. Aleksandrov Iu. I., Varganov V. P., Frenkel I. M. Method for determining the parameters of the phase transition solid – liquid and a device for its implementation. Patent RF, no SU1221566 А1, 1986. (In Russ.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ГСО 7895-2001 Стандартный образец температуры плавления кофеина // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392091> (дата обращения: 07.11.2022).

ГСО 11070-2018 Стандартный образец температуры плавления бензофенона // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/593689> (дата обращения: 07.11.2022).

ГСО 11071-2018 Стандартный образец температуры плавления бензойной кислоты // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394949> (дата обращения: 07.11.2022).

ГОСТ ISO/IEC 17043-2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации. М.: Стандартинформ, 2020. 36 с.

ГОСТ 18995.4-73 Продукты химические органические. Методы определения интервала температуры плавления. М.: ИПК Издательство стандартов, 2009. 5 с.

ГОСТ 21553-76 Пластмассы. Методы определения температуры плавления. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 14 с.

ГОСТ 8.558-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений температуры. М.: Стандартинформ, 2020. 13 с.

ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений. М.: Госстандарт России, 2002. 50 с.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. М.: Госстандарт России, 2002. 43 с.

ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015) Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний. М.: Стандартинформ, 2017. 83 с.

РМГ 103-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам) посредством межлабораторных сравнительных испытаний. М.: Стандартинформ. 2011. 39 с.

ГЭТ 34 Государственный первичный эталон единицы температуры в диапазоне от 0 до 3200 °C / институт-хранитель ВНИИМ им. Д. И. Менделеева // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1385580> (дата обращения: 03.11.2022).

ОФС.1.2.1.0011.15 Температура плавления : Общая фармакопейная статья : утверждена и введена в действие Министерством здравоохранения Российской Федерации (приказ от 29 октября 2015 года N 771) : дата введения 2016.01.01. Текст: электронный // Электронный журнал Фармакопей.РФ: 2022. URL: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-2-1-0011-15-temperatura-plavleniya> (дата обращения 03.11.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ярослав Валерьевич Казарцев – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории Государственных эталонов и научных исследований в области калориметрии сжигания и высококиштых веществ метрологического назначения ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
e-mail: y.v.kazartsev@vniim.ru
Researcher ID: GLT-5514-2022

Елена Николаевна Корчагина – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательской лаборатории Государственных эталонов и научных исследований в области калориметрии сжигания и высококиштых веществ метрологического назначения ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
e-mail: e.n.korchagina@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9980-3553>

Соловьёв Игорь Вадимович – канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер научно-исследовательской лаборатории Государственных эталонов и научных исследований в области калориметрии сжигания и высококиштых веществ метрологического назначения ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
e-mail: ivsolv250647@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5950-4308>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yaroslav V. Kazartsev – Researcher of the laboratory for measurement standards and scientific research in the field of combustion calorimetry and high-purity organic substances for metrological purposes, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: y.v.kazartsev@vniim.ru
Researcher ID: GLT-5514-2022

Elena N. Korchagina – Cand. Sci. (Eng.), Head of the laboratory for measurement standards and scientific research in the field of combustion calorimetry and high-purity organic substances for metrological purposes, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: e.n.korchagina@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9980-3553>

Igor V. Solovev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Engineer of the laboratory for measurement standards and scientific research in the field of combustion calorimetry and high-purity organic substances for metrological purposes, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: ivsolv250647@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5950-4308>